金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA

W 对第三代镍基单晶高温合金组织稳定性的影响

王 博　张 军　潘雪娇　黄太文　刘 林　傅恒志

（西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072）

摘 要 通过对 3 种不同 W 含量(6%，7%，8%，质量分数)的第三代镍基单晶高温合金铸态、热处理态和热暴露后的组织观察和成分分析，研究了 W 对元素偏析、热处理组织及热暴露过程中组织演化的影响。结果表明：W 含量的提高对合金元素的铸态偏析，完全热处理后的 γ′相形貌、尺寸和体积分数无明显影响.在 950℃热暴露过程中，W 含量的提高抑制了 γ′相的粗化，但加速了 γ′相的连接变形.3 种合金在热暴露过程中析出的 TCP 相主要为 μ 相和 σ 相，且 TCP 相析出量随 W 含量的增加缓慢增大.此外，3 种合金在 1000℃热暴露时 TCP 相析出量最大，在 950℃热暴露时次之，在 1050℃热暴露时析出量最小。

关键词 镍基单晶高温合金，组织稳定性，W，γ′相，TCP 相

中图法分类号 TG146　　文章编号 0412-1961(2016)×-××-×

Effects of W on Microstructural Stability of the Third Generation Ni-Based Single Crystal Superalloys




WANG Bo, ZHANG Jun, PAN Xuejiao, HUANG Taiwen, LIU Lin, FU Hengzhi

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Correspondent: ZHANG Jun, professor, Tel:(029)88494080, E-mail:zhjscott@nwpu.edu.cn

Supported by National High Technology Research and Development Program of China (No.2012AA03A511), National Natural Science Foundation of China (Nos.50931004 and 51331005) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (No.2014JM622)

Manuscript received 2016-08-22, in revised form 2016-11-20

ABSTRACT Ni-based single crystal superalloys are widely used in the manufacture of aero engines turbine blades because of the excellent mechanical properties at high temperature. With the development of single crystal superalloys, the content of refractory elements is constantly increased (especially Re) to improve the high temperature capability, which in turn leads to the decrease in microstructural stability of alloys, such as the TCP phase precipitation. It is important to find one element which can not only maintain high temperature performance but also does not evidently promote TCP phase precipitation and is very cheap in price to replace partially Re. W is one of the most important solution strengthening elements in superalloys, its diffusion rate in Ni matrix is close to Re and far below the other alloying elements, meanwhile, the advantage of low price make it to be the most suitable substitute of Re. However, there is little work about the effect of W on microstructural stability in Re contained third generation superalloys. In the present work, the effects of W on the elemental segregation, the microstructure evolution and TCP phase precipitation during thermal exposure at 950, 1000 and 1050 ℃ have been investigated in a third generation Ni-based single crystal superalloys with varied contents of W (6%~8%, mass fraction). The results show that the addition of W has no obvious effect on segregation of the alloying elements of as-cast alloys as well as the morphology, size and volume fraction of γ′ phase after heat treatment. During the thermal exposure at 950 ℃, the connection and deformation of γ′ phase are accelerated, but its coarsening rate is

资助项目 国家高技术研究发展计划 No.2012AA03A511，国家自然科学基金项目 Nos.50931004 和 51331005，陕西省自然科学基金 No.2014JM622 资助

收稿日期 2016-08-22 定稿日期: 2016-11-20

作者简介 王 博，男，1984 年生，博士生

通讯作者 张军，zhjscott@nwpu.edu.cn，主要从事凝固过程的组织控制与新材料的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00379

decreased with increasing W content. The TCP phases precipitated in three alloys during thermal exposure are mainly μ phase and σ phase. The area fraction of TCP phases is increased slightly with the W addition during thermal exposure, and it is the largest at 1000 ℃, less at 950 ℃ and least at 1050 ℃.

KEY WORDS Ni-based single crystal superalloy, microstructural stability, W, γ′ phase, TCP phase

镍基单晶高温合金具有优异的高温性能，广泛用于制造航空发动机及地面燃气轮机涡轮叶片等关键热端部件[1,2]。合金中 W、Re、Ta、Mo 等难熔元素含量的增加可有效提高其承温能力，特别是 Re 的引入已成为先进镍基单晶高温合金发展的主要特征，然而由此引起的组织稳定性下降也成为合金加工和服役过程中面临的一个关键问题，是合金设计必须考虑的重要因素[3-5]。相关研究[6]表明难熔元素 W、Mo 和 Re 在镍基单晶合金中主要起固溶强化作用。其中 Mo 的固溶强化作用较弱，并且会促进拓扑密排相(TCP 相)的析出，然而能够抑制次生反应区(SRZ)的形成，因此其含量被控制在 3%以下[7]。Re 会强烈促进 TCP 相的析出，但具有非常好的固溶强化效果，因此在合金发展过程中，Re 的含量持续增大[8-11]。为充分发挥 Re 的固溶强化作用，同时能够抑制 TCP 相的析出，Ru 被进一步引入到合金中，目前已成为各国学者研究的热点[12-15]。W 同 Re 一样，具有很好的固溶强化作用，同时在含 Re 单晶合金中，W 在枝晶干的偏析程度低于 Re，且在 γ 和 γ′两相的分配比也低于 Re，相较于 Re 应有利于组织稳定[16]。因此用 W 替代 Re 和 Ru 或可成为镍基单晶高温合金成分设计和优化的新思路。

近年来，国内外学者关于 W 对镍基高温合金微观组织及其稳定性的影响进行了相应的研究工作。在无 Re 合金中，Nathal 等[17]研究认为 W 主要富集在 γ′相中。田素贵等[18]也认为 W 富集在 γ′基体中，且随着 W 含量的增加，γ/γ′相的错配度由负向正转变。而 Sudbrack 等[19]在 Ni-Al-Cr 合金中加入 W 后发现 γ′相由球形向立方形转变，认为 W 主要富集在 γ 相中，Amouyal 等[20]研究认为 W 在 Ni-Al-W 三元合金中富集在 γ′相中,在 Ni-Al-W-Cr 和 Ni-Al-W-Cr-Ta 等复杂合金中则富集在 γ 相中。郑运荣[21]通过长期热暴露实验研究了一系列不同 W 含量的无 Re 合金的组织稳定性,认为合金中 W 含量超过一定范围会引发 TCP 相的析出。而在含 Re 合金中，关于 W 在 γ/γ′两相如何分配的研究还较少，已有研究也存在一些争议[11,16]。组织稳定性方面 Rae 和 Reed[22]从 σ 相的形核角度对比研究了 Mo/W 比对 TCP 相析出的影响。以上研究工作主要集中在无 Re 合金中 W 在 γ/γ′两相中如何分配，以及 W 对 γ/γ′相错配度及 γ′相形貌的影响，有关 W 对合金在高温下长时组织稳定性的影响也集中在无 Re 的合金体系。而在含 Re 的单晶合金中，有关 W 在 γ/γ′两相的分配以及 W 含量对组织稳定性的研究工作还相对薄弱，需要进一步深入研究。

因此，结合以 W 代 Re 的合金设计思路，研究 W 对含 Re 第三代镍基单晶高温合金微观组织及其稳定性的影响，对于优化合金成分，发掘合金潜力，进而开发成本低，组织稳定且高温性能能够达到三代甚至四代单晶的无 Ru 低 Re 合金具有非常重要的意义。本工作通过对比分析三种不同 W 含量镍基单晶高温合金的长期热暴露结果，研究了 W 含量对第三代镍基单晶高温合金组织稳定性，包括 γ′相形貌，粗化以及 TCP 相析出量的影响，并讨论了相关机制，为提高合金的组织稳定性及合金设计工作提供依据。

1 实验方法

自主设计了 3 种难熔元素总量在 20%-22%的第三代镍基单晶高温合金，其中 W 含量分别为 6%、7% 和 8%，其余合金元素含量相同，依次命名为 S1、S2 和 S3。单晶试棒(直径 7mm×80mm)通过高温度梯度 LMC 法定向凝固设备制备而成(抽拉速率为 100μm/s，温度梯度为 250℃/cm)。合金化学成分采用原子吸收分光光度法测定，具体化学成分如表 1 所示。

合金固溶处理制度为：1300℃，3h→1318℃，7h→1328℃，12h→1333℃，24h，AC (空冷)。时效处理制度为：1170℃，4h AC→870℃，24h，AC。合金经固溶和时效处理后，分别在 950、1000 和 1050℃条件下进行时长为 50、100、200、500 和 1000 h 的热暴露。此外，还对部分固溶后试棒进行了如下热处理：在 1240℃保温 4 h，以 10 ℃/h 降温到 1140 ℃保温 4 h，AC，以析出大尺寸 γ′相，便于其成分测定。对铸态、完全热处理态和热暴露后的单晶试棒沿垂直于[001]方向的横截面取样。需要腐蚀的试样采用体积比为 $1HNO_3$:2HF:$4C_3H_8O_3$ 的金相腐蚀液进行腐蚀。采用 JAX-8100 型电子探针(EPMA)对合金枝晶干和枝晶间的成分,以及 γ 和 γ′相的成分进行测量，每个区域至少选取 5 个点测量；采用 Tecnai F_{30} G^2 型透射电子显微镜(TEM)对 TCP 相形貌进行观察并标定其类型；采用 SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对合金

微观组织进行观察。采用点分析法测量 γ′相体积分数及 TCP 相面积分数，采用 Image-Pro 软件测量 γ′相尺寸，每个热暴露时间段统计的 γ′相数量均大于 300 个，取其平均值后用 LSW 公式对 γ′相尺寸和热暴露时间进行拟合。由于镍基单晶高温合金成分偏析的影响，枝晶干和枝晶间的显微组织形貌有一定差别。为便于比较和讨论，本工作所述显微组织均为合金枝晶干处的组织。

表 1 3 种实验合金的化学成分

Table1 Initial chemical composition of three alloys

(mass fraction /%)

Alloy	Al	Ta	Cr	Mo	Co	Re	W	Ni
S1	5.69	8.04	4.24	2.05	8.36	4.03	5.92	Bal.
S2	5.68	7.95	4.21	2.03	8.55	4.10	6.97	Bal.
S3	5.66	7.94	4.26	2.01	8.43	4.09	8.07	Bal.

2 实验结果

2.1 W 对合金元素偏析的影响

镍基单晶高温合金中,通常用偏析比 k^M(M-Re，W，Ta，Al 等)来表征合金元素在枝晶干和枝晶间的偏析程度，其表达式为:

$$k^M = C_{DC}^M / C_{ID}^M \quad (1)$$

式中，C_{DC}^M 为合金元素 M 在枝晶干的含量；C_{ID}^M 为合金元素 M 在枝晶间的含量。当 k^M>1 时，表明元素 M 偏析于枝晶干，当 k^M<1 时，表明元素 M 偏析于枝晶间。图 1 显示了 3 种合金固溶处理前后合金元素偏析比的变化情况。可以看出：(1)铸态组织中 k^{Re}>k^W>1，表明 Re 和 W 偏析于枝晶干，且 Re 比 W 的偏析严重; k^{Ta}<k^{Al}<1，表明 Ta、Al 偏析于枝晶间，且 Ta 比 Al 的偏析严重。(2)W 含量对含 Re 合金中合金元素的偏析影响不明显。(3)固溶处理后，合金元素的偏析程度显著降低，除 W 和 Re 还有少量偏析外，其余元素接近完全均匀。(4)W 含量对固溶效果无显著影响。

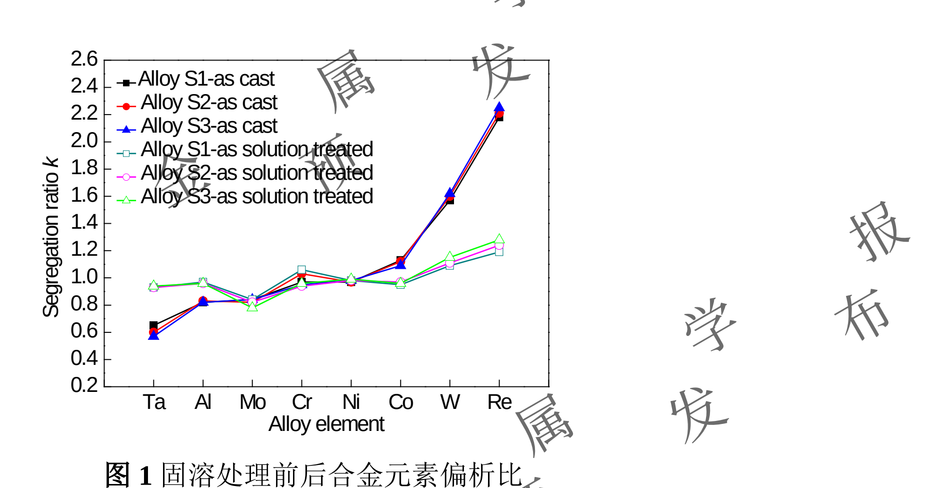


图 1 固溶处理前后合金元素偏析比

Fig.1 Segregation ratio *k* with and without solution heat treatment

2.2 W 对完全热处理后 γ′相的影响

图 2 为 3 种合金经完全热处理后枝晶干处 γ′相的形貌。可以看出 3 种合金只含有 γ 和 γ′两相，γ′相均为典型的立方状形貌，体积分数在 70%-75%之间，尺寸分别为 398、399 和 409 nm，表明 W 含量对含 Re 高温合金中 γ′相的形貌、体积分数和尺寸无明显影响。

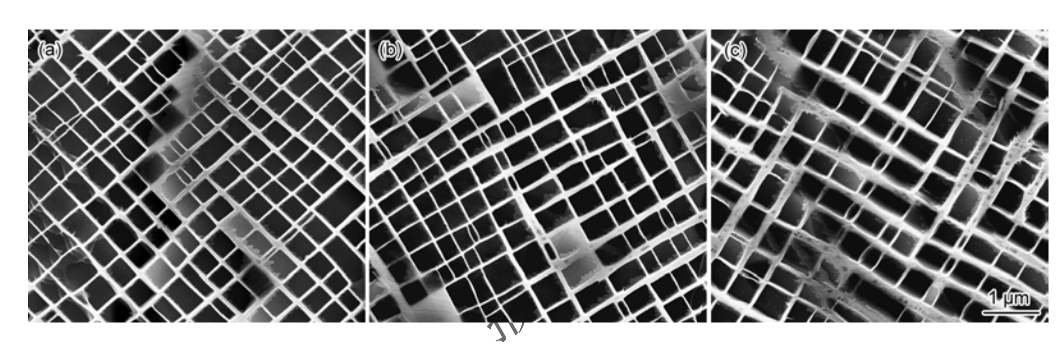


图 2 3 种合金经完全热处理后枝晶干处的 γ′相形貌

Fig.2 Morphologies of γ′ phase in dendrite core of S1 (a), S2 (b) and S3 (c) alloys after full heat treatment

图 3 显示了 3 种合金经固溶和时效处理后合金元素在 γ/γ′相中分配比的变化情况。可以看出: (1)W、Re、Mo、Cr、Co 富集在 γ 相中，而 Al 和 Ta 富集在 γ′相中。(2)随着 W 含量的增加，小幅度提高了 W，Mo，Cr 和 Re 在 γ 相中的富集。

图 3 固溶和时效处理后合金元素在 γ/γ′相中的分配比

Fig.3 Elemental partitioning ratio of three alloys after solution and aging treatment

2.3 W 对热暴露过程中 γ′相的影响

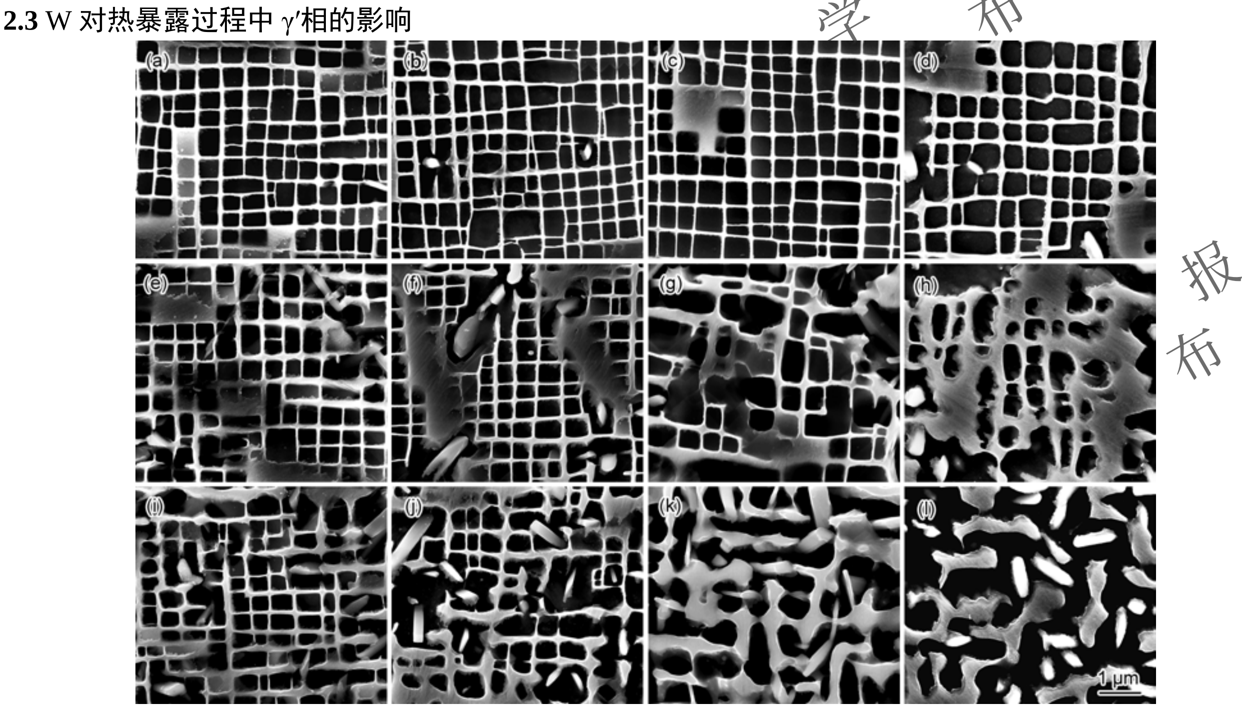


图 4 3 种合金在 950℃热暴露 100，200，500 和 1000h 后枝晶干处的 γ′形貌

Fig.4 Morphologies of γ′ phase in dendrite core of alloy S1 (a-d), S2 (e-h) and S3 (i-l) after thermal exposure for 100 (a, e, i), 200 (b, f, j), 500 (c, g, k) and 1000 h (d, h, l) at 950℃

由于 3 种合金在 1000 和 1050℃热暴露超过 500 h 后，其 γ′相发生了明显的连接变形，同时大量 TCP 相的析出割裂了 γ 基体，破坏了 γ′相形貌，致使 γ′相尺寸难以测量。而在 950℃热暴露过程中，γ′相的形貌相对保持完好。图 4 给出了 3 种合金在 950℃热暴露不同时间后枝晶干处的 γ′相形貌。可以看出: 热暴露 100h 时，S1 和 S2 合金中的 γ′相保持立方状，S3 合金中的少量 γ′相发生了合并连接。热暴露 200h 时，S1 和 S2 合金中的 γ′相仍然保持立方状，S3 合金中部分 γ′相发生了合并连接。热暴露 500 h 时，S1 合金中的 γ′相仍保持立方状，S2 合金中的 γ′相开始出现合并，S3 合金中的 γ′相沿[100]和[010]方向发生了明显的合并连接，形成了“迷宫状”组织。热暴露 1000 h 时，S1 合金中的 γ′相边角轻微钝化，整体上仍然保持立方状形貌，S2 合金中的 γ′相继续合并的同时，边角明显钝化，S3 合金中的 γ′相已被大量 TCP 相割裂。

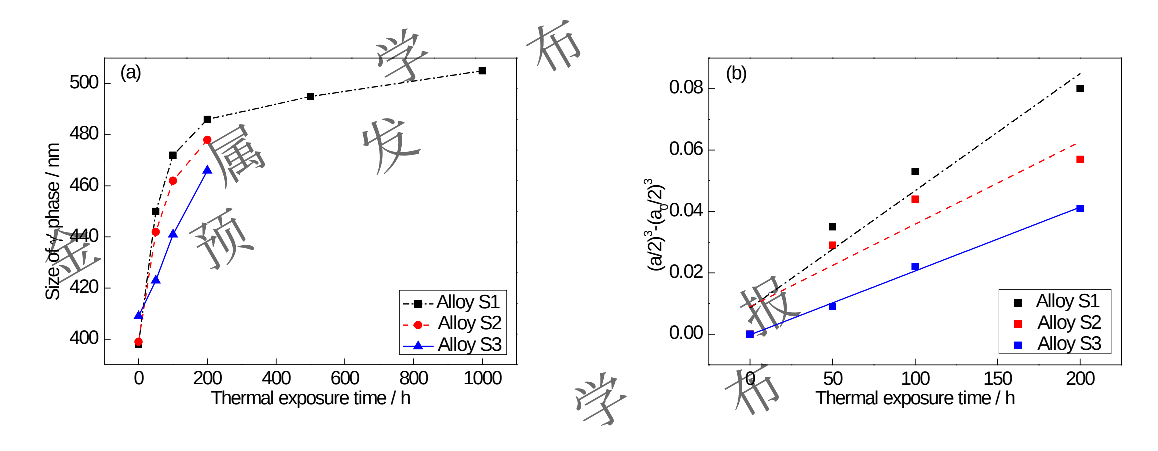


图 5 3 种合金在 950℃热暴露不同时间时枝晶干处 γ′相的尺寸和热暴露前 200h 枝晶干处 γ′相的粗化速率

Fig.5 The size of γ′ in dendrite core at different thermal exposure time (a) and coarsening rate of γ′ in dendrite core in early 200 h of thermal exposure (b) for three alloys at 950 ℃

图 5a 为 3 种合金中 γ′相尺寸与热暴露时间的关系图。可以看出 S1 合金中的 γ′相在热暴露前 200h 长大速率较快，在热暴露 200h 后其长大速率明显变慢。图 5b 为在热暴露前 200 h，3 种合金中 γ′相尺寸与热暴露时间经线性拟合后的关系图。从图 5b 中可以看出，γ′相在热暴露前 200h 的粗化符合 LSW 理论[25]。通过计算，得到 3 种合金中 γ′相的粗化速率分别为 3.82×10^{-5}，2.69×10^{-5} 和 2.08×10^{-5}，表明 W 含量的增加会降低 γ′相的粗化速率，即提高 W 含量会阻碍 γ′相的粗化。

2.4 W 对热暴露过程中 TCP 相的影响

图 6 为 3 种合金分别在 950、1000 和 1050℃热暴露 1000h 后 TCP 相的形貌。图中亮白色的块状，棒状和长针状的相即为 TCP 相。块状和棒状的 TCP 相居多，针状 TCP 相较少。图 7 为 S1 合金在 1000℃热暴露 100h 后针状 TCP 相和热暴露 1000h 后块状 TCP 相的形貌及其衍射斑点，经标定后可以发现针状 TCP 相为 σ 相，块状 TCP 相为 σ 相和 μ 相。

图 8 显示了 3 种合金在 950、1000 和 1050℃热暴露 1000h 后所析出 TCP 相的面积分数。可以看出: (1) 随着 W 含量的增加，TCP 相的面积分数逐渐增加。950℃时，TCP 相的面积分数从 2.4%增大到 7.4%，W 增加 1%，TCP 相增加约 2.5%; 1000℃时，从 6.7%增大到 9.0%，W 增加 1%，TCP 相增加约 1.2%; 1050℃时从 1.0%增大到 5.6%，W 增加 1%，TCP 相增加约 2.3%。(2) 3 种合金在 1000℃热暴露时，TCP 相析出量最大，在 950 ℃热暴露时次之，1050℃热暴露时析出量最小。



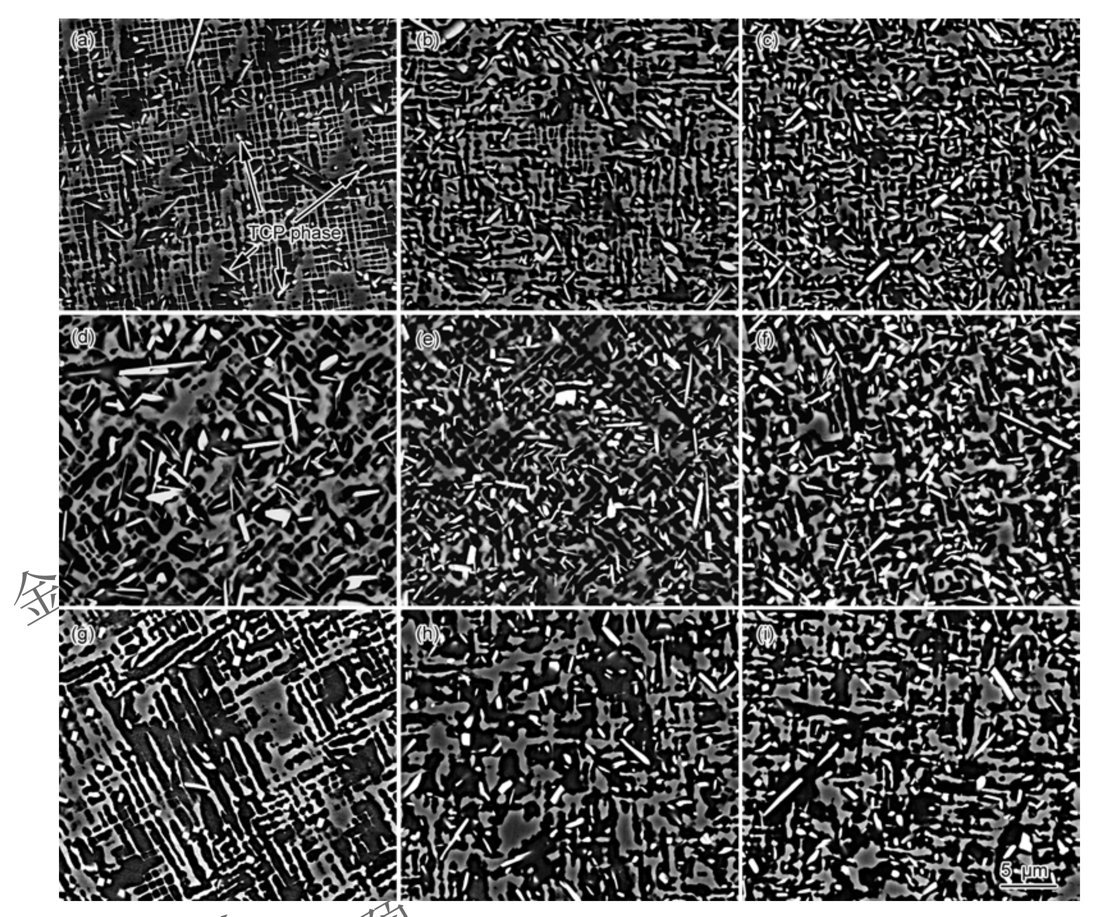


图6 合金S1, S2和S3在950℃, 1000℃和1050℃热暴露1000h后的枝晶干处TCP相形貌

Fig.6 Morphologies of TCP phase in dendrite core of alloy S1 (a, d, g), S2 (b, e, h) and S3(c, f, i) during thermal exposure at 950 ℃ (a~c), 1000 ℃ (d~f) and 1050 ℃ (g~i) for 1000h

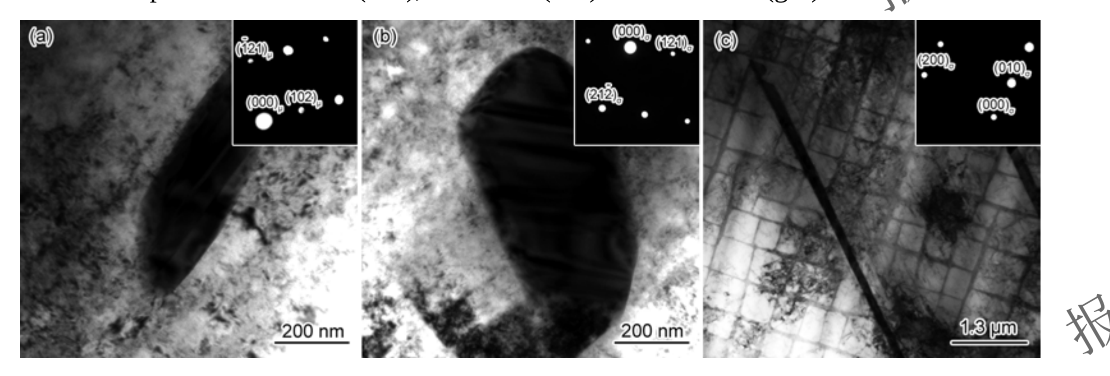


图7 合金S1在1000℃下热暴露不同时间后析出的σ相和μ相的形貌及其衍射斑点

Fig.7 TEM images and corresponding SADP of μ phase (a) and σ phase (b) precipitated after 1000 h thermal exposure, and σ phase(c) precipitated after 100 h thermal exposure in alloy S1 at 1000℃

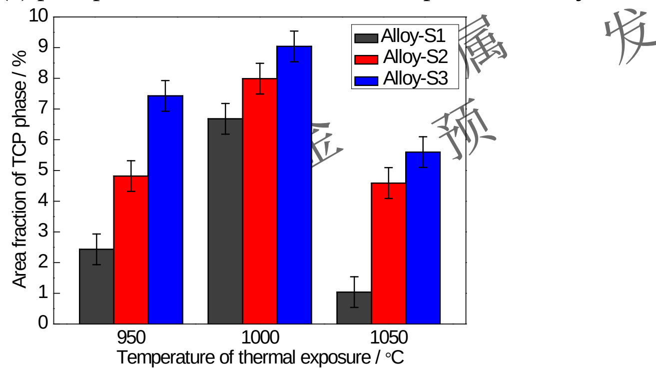


图 8 合金 S1，S2 和 S3 在不同温度热暴露 1000 h 后所析出 TCP 相的面积分数

Fig.8 Area fractions of TCP phase in alloy S1, S2 and S3 after exposure for 1000 h at different temperatures

3 分析讨论

3.1 热暴露过程中 γ′相的形貌变化

镍基单晶高温合金在热暴露过程中(高温无外加应力条件下)发生 γ′相连接变形，出现即将筏化的特征，其变形过程主要由 γ/γ′相晶格错配度的大小所控制。γ/γ′相错配度越负，由晶格畸变引起的应变能越大，促使 γ′相连接变形，筏形化的驱动力也越大，因此热暴露过程中 γ′相越早发生连接和筏化[23]。γ/γ′两相的错配度 δ 可由下式计算[6]:

$$\delta=2(a_{\gamma'}-a_{\gamma})/(a_{\gamma'}+a_{\gamma}) \tag{2}$$

式中，a_{γ} 和 $a_{\gamma'}$分别为 γ 相和 γ′相的晶格常数。Kablov 等[24]给出了镍基单晶高温合金中 γ 和 γ′相的晶格常数与合金成分之间的关系。将 EPMA 测量的 γ 和 γ′相成分代入后即可计算得到两相晶格常数，再带入(2)式即可得到 γ/γ′两相的错配度 δ。通过以上方法计算得到 3 种合金的 γ/γ′相晶格错配度分别为: -1.63×10^{-3}，-2.21×10^{-3} 和 -3.28×10^{-3}。此外，利用热力学计算软件 JMatPro 计算得到的 3 种合金在 950℃时的 γ/γ′相晶格错配度分别为: -2.54×10^{-4}、-3.58×10^{-4} 和 -4.79×10^{-4}。以上结果均表明随着合金中 W 含量的增加，γ/γ′两相的错配度逐渐变负。因此，在 950℃热暴露时，随着 W 含量的增加，γ′相发生连接变形的时间从 1000h 缩短至 200 h，发生变形的时间明显提前。

镍基单晶高温合金在热暴露过程中，γ′相的粗化过程主要受合金元素扩散速率控制。从图 5b 可以看出 γ′相的粗化符合 LSW 理论[26,27]，斜率 K 为粗化速率，其表达式为:

$$K=2\upsilon DC_eV_m^2/\rho_c^2RT \tag{3}$$

式中，υ 是两相的界面自由能，D 是 γ 基体中固溶原子的扩散速率，C_e 是基体中 γ′相形成元素的浓度，V_m 是 γ′相的摩尔体积分数，ρ_c 是根据 γ′相尺寸分布决定的常数(在 LSW 理论中为 ρ_c=3/2)，R 和 T 分别为气体常数和绝对温度。在式(3)中，ρ_c，R 和 T 在同一温度下相同，从图 2 和 3 可以看出，3 种合金中 V_m 和 C_e 也基本不变，此外 W 含量对 υ 的影响也很小。因此，式(3)可以转换为式(4):

$$D=AK \tag{4}$$

其中 $A=\rho_c^2RT/2\upsilon CeV_m^2$ 为定值，则两种合金中原子扩散速率比值如式(5)所示:

$$D_1/D_2=K_1/K_2 \tag{5}$$

从图 5b 可以看出 3 种合金中 $K_1>K_2>K_3$,因此可以得到 $D_1>D_2>D_3$。表明合金中的原子扩散速率随着 W 含量的增加而降低，即 W 会阻碍原子扩散，抑制 γ′相粗化。

3.2 W 含量对 TCP 相析出量的影响

镍基单晶高温合金，尤其是难熔元素W和Re含量较高的合金中元素偏析较为严重，即使经过长时间的固溶处理后，W和Re的偏析也难以完全消除[16]。此外，Re、Mo、Cr、W易于富集在γ基体中，尤其是Re的富集程度非常高。因此，合金枝晶干上γ基体中的合金元素总含量最高。在热暴露或者服役过程中，当元素总量超过γ基体固溶极限时,TCP相就会从γ基体中析出。分析枝晶干上γ基体中合金元素含量对判断合金是否析出TCP相及析出量的多少具有重要作用。图3显示了3种实验合金中合金元素在γ/γ′相中的偏析比，可以看出，合金元素W、Mo、Cr、Re在γ基体中的富集程度随着W含量的增加均有小幅度的增大，而上述合金元素均为TCP相形成元素，都会不同程度的促进TCP相的析出，因此，W含量增大促进TCP相析出量增加的直接原因即为W含量的增加加重了W、Mo、Cr、Re、Ta在γ基体中的富集。

目前国内外已发展出多种计算方法来预测合金的TCP相析出倾向，其中相计算法，新相计算法及REN方法是最具代表性的3种预测方法[28-30]。REN方法基于合金的固溶度理论，同时综合考虑了合金元素的电负性，电子浓度和原子尺寸3方面的影响因素,是最为准确的一种预测方法。陈志强等[30]提出的REN法表达式如下:

$$\Delta S=S_g-S_T \tag{6}$$

式中,S_T为一定温度下合金基体相的固溶极限，S_g为此温度下基体相中实际合金元素的总含量。当ΔS<0时，表明基体中合金元素含量未超过其固溶极限，无TCP相析出；当ΔS>0时，基体出现过饱和状态，有TCP相析出;且ΔS的值越大，过饱和程度越高，TCP相的析出倾向越大，析出量也越大。

镍基单晶高温合金的最后一级时效处理温度一般为 870℃，根据陈志强等[30]的研究，870℃时 Ni 基体的固溶极限方程为:

$$S_{T=870℃}=44.78448-68.5517\Delta R-3.4853\Delta N^2-31.9337\Delta E^{1/3} \tag{7}$$

式中,ΔR 为合金元素的原子半径与 Ni 原子半径之差; ΔN 为合金元素的平均电负性与 Ni 原子电负性之差; $\Delta E^{1/3}$ 为合金元素的平均外层电子数的立方根与 Ni 原子外层电子数的立方根之差。

将 EPMA 测量的 3 种合金 γ 基体的各合金元素含量带入式(7)和(6)后计算得到的结果如表 2 所示。可以看出,随着 W 含量的增加，合金的固溶极限略有增大，但合金元素在基体中的含量增幅更大，因此 ΔS 的值变大。该计算结果表明合金基体的过饱和度增大，TCP 相的析出倾向增大，析出量也相应增加，此计算结果与图 8 所示实验结果的变化趋势相一致。

表 2 根据 REN 方法所计算 3 种合金的 S_T，S_g 和 ΔS 值

Table 2 Values of S_T, S_g and ΔS of three alloys calculated by REN method

Alloy	S_T	S_g	ΔS
S1	31.00	35.93	4.93
S2	31.18	36.70	5.52
S3	31.70	39.43	7.73

3.3 热暴露温度对 TCP 相析出量的影响

在镍基单晶高温合金中，Re、W、Mo 和 Cr 等元素富集在 γ 基体中，加上固溶处理不能完全消除以上合金元素在枝晶干上的偏析，因此 TCP 相最易在枝晶干上的 γ 基体中析出。TCP 相能否析出取决于 γ 基体的固溶度，温度越高 γ 基体固溶度越大，TCP 相越不易析出[30,31]。TCP 相的长大过程受难熔元素扩散速率影响，温度越高扩散速率越快，TCP 相长大越快[6]。因此镍基单晶高温合金中 TCP 相的析出量受 γ 基体固溶度和元素扩散速率两方面的影响。提高热暴露温度，γ 基体的固溶度增大，合金元素在 γ 基体中的过饱和度降低，TCP 相的析出量也相应减少，具体表现为 3 种合金在 1050 ℃热暴露时，TCP 相的含量都为最低值。降低热暴露温度，γ 基体的固溶度降低，虽有利于 TCP 相析出，然而难熔元素扩散速率也相应降低，不利于 TCP 相的长大，因此在 950 ℃热暴露时合金中 TCP 相含量均低于在 1000 ℃时热暴露。总体而言，对于难熔元素含量较高，尤其是 Re 含量较高的镍基单晶高温合金，在 1000 ℃热暴露时，TCP 相的析出量最大,有相关学者也得到了类似的研究结果[32,33]。

4 结论

(1) 在第三代镍基单晶高温合金中，W 含量的提高对合金元素的铸态偏析无明显影响，对完全热处理后的 γ′相形貌，尺寸和体积分数也无显著影响。

(2) 在 950℃热暴露过程中，W 含量的提高促进了 γ′相的连接变形，但是抑制了 γ′相的粗化。

(3) 三种合金在热暴露过程中析出的 TCP 相主要为 μ 相和 σ 相。合金中 TCP 相含量随着 W 含量的增加缓慢增大。

(4) 三种合金在 950，1000 和 1050℃热暴露 1000 h 后均有 TCP 相析出，其含量在 1000℃热暴露时最大，950 ℃时次之，在 1050℃时最小。

参考文献

[1]Guo J T. The current situation of application and development of superalloys in the fields of energy industry [J].Acta. Metall. Sin., 2010,46: 513

(郭建亭. 高温合金在能源工业领域中的应用现状与发展 [J]. 金属学报, 2010,46: 513)

[2]Jin T, ZhouY Z, Wang XG, et al. Research process on microstructural stability and mechanical behavior of advanced Ni-based single crystal superalloys [J].Acta. Metall. Sin., 2015,51: 1153

(金涛, 周亦胄, 王新广等. 先进镍基单晶高温合金组织稳定性及力学行为的研究进展 [J]. 金属学报, 2015,51: 1153)

[3] Chen J Y, Zhao B, Feng Q, et al. Effects of Ru and Cr on γ/γ′ microstructural evolution of Ni-based single crystal superalloys during heat treatment [J]. Acta. Metall. Sin., 2010,46: 897

(陈晶阳, 赵宾, 冯强等. Ru 和 Cr 对镍基单晶高温合金 γ/γ′热处理组织演变的影响 [J]. 金属学报, 2010, 46: 897)

[4] Reed RC, Tao T, Warnken N. Alloys-By-Design: Application to nickel-based single crystal superalloys [J]. Acta.Mater.,2009,57: 5898

[5] Jin T, Wang W Z, Sun X F, et al. Role of rhenium in single crystal Ni-based superalloys [J]. Mater. Sci. Forum, 2010,638: 2257

[6] Reed R C. The Superalloys [M].New York: Cambridge University Press, 2006: 46

[7] Ma W Y, Han Y F, Li S S, et al. Effect of Mo content on the microstructure and stress rupture of a Ni base single crystal superalloy [J]. Acta. Metall. Sin., 2006,42: 1191

(马文有，韩雅芳，李树索等.Mo 含量对一种镍基单晶高温合金显微组织和持久性能的影响 [J]. 金属学报, 2006,42: 1191)

[8]Karunaratne M S A, Rae C M F, Reed R C. On the microstructural instability of an experimental nickel-based single-crystal superalloy [J].Metall. Mater. Trans. A, 2001,32: 2409

[9]VolekA, Pyczak F, Singer R F, et al. Partitioning of Re betweenγ andγ′ phase in nickel-base superalloys [J]. Scripta Mater., 2005, 52: 141

[10]Walston W S, O’Hara K S, Ross E W, et al. René N6: third generation single crystal superalloy [A]. Superalloys 1996 [C].Warrendale: TSM, 1996: 27

[11] Acharya M V, Fuchs G E. The effect of long-term thermal exposures on the microstructure andproperties of CMSX-10 singlecrystal Ni-base superalloys[J].Mater. Sci. Eng., A, 2004,381: 143

[12]Fuchs G E. Solution heat treatment response of a third generation singlecrystal Ni-base superalloy[J]. Mater.Sci.Eng.,A, 2001,300: 52

[13]Caron P. Highγ′solvus new generation nickel-based superalloysfor single crystal turbine blade applications[A].Superalloys 2000 [C].Warrendale: TSM, 2000: 737

[14]Walston S, Cetel A, Mackay R, et al. Joint development of a fourth generation singlecrystal superalloy[A].Superalloys 2004 [C]. Warrendale: TSM, 2004: 1

[15]Sato A, Harada H, Yen A C, et al. A 5th generation scsuperalloy with balanced high temperature properties and processability [A].Superalloys 2008 [C].Warrendale: TSM, 2008: 131

[16] Liu G, Liu L, Zhang S X, et al. Effects of Re and Ru on microstructure and segregation of Ni-based single-crystal superalloys [J]. Acta. Metall. Sin., 2012,48: 845

(刘刚，刘林，张胜霞等. Re 和 Ru 对镍基单晶高温合金组织偏析的影响 [J]. 金属学报, 2012,48: 845)

[17] Nathal M V, EbertLJ. The influence of cobalt, tantalum, and tungsten on the microstructure of single crystal nickel-base superalloys [J].Metall. Trans. A, 1985,16: 1849

[18] Tian S G, Xia D, Li T, et al. Influence of element W and microstructure evolution on lattice parameters and misfits of nickel-base superalloys [J]. J. Aeronaut. Mater., 2008,28: 12

(田素贵，夏丹，李唐等. W 含量及组织状态对镍基高温合金晶格常数及错配度的影响 [J]. 航空材料学报, 2008,28: 12)

[19]Sudbrack C K, ZiebellTD, NoebeRD, et al. Effects of a tungsten addition on the morphologicalevolution, spatial correlations and temporal evolutionof a model Ni-Al-Cr superalloy [J]. Acta. Mater., 2008,56: 448

[20]AmouyalY, MaoZG, SeidmanDN. Effects of tantalum on the partitioning of tungsten between theγ- andγ′-phases in nickel-based superalloys: Linking experimentaland computational approaches[J]. Acta. Mater., 2010,58: 5898

[21]Zheng Y R. Development and application of low Cr and high W content cast nickel based superalloys in China [J]. J. Aeronaut. Mater., 2003,23: 227

(郑运荣. 我国低 Cr 高 W 系列铸造镍基高温合金的发展与应用 [J]. 航空材料学报, 2003,23: 227)

[22]Rae C M F, Reed R C. The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys [J]. Acta. Mater., 2001, 49: 4113

[23] Pyczak F, Devrient B, Neuner F C, et al. The influence of different alloying elements on the development of theγ/γ′microstructure of nickel-base superalloys duringhigh-temperature annealing and deformation [J]. Acta. Mater., 2005,53: 3879

[24] Kablov E N, Petrushin N V. Designing of high-rhenium single crystal Ni-base superalloy for gas turbine blades [A]. Superalloys 2008 [C].Warrendale: TMS, 2008: 901

[25] Lifshitz IM, Slyozov VV. The kinetics of precipitation fromsupersaturated solid solutions [J]. J.Phys.Chem.Solids, 1961,1-2: 35

[26] Vandermolen EH, Oblak JM, Kriege OH. Control ofγ′particle size and volume fraction in the high temperature superalloyUdimet 700 [J]. Metall.Trans., 1971,2: 1627

[27] Giamei AF, Aanton DL. Rhenium additions to a Ni-basesuperalloy: Effects on microstructure [J]. Metall.Trans. A, 1985,16:

1997

[28]Murphy H J, Sims C T, Beltran A M. PHACOMP revisited [J]. J. Metals, 1968, 11: 46

[29] Morinaga M, Yukawa N, Adachi H, et al. New PHACOMP and its applications to alloy design [A].Superalloys 1984 [C].Warrendale: TMS, 1984: 523

[30] Chen Z Q, Han Y F, Zhong Z G, et al. New phasestability prediction method of nickel base single crystal superalloys[J]. J. Aeronaut. Mater., 1998,18: 8
(陈志强，韩雅芳，钟振纲等. 一种新的镍基单晶高温合金相稳定性预测方法 [J]. 航空材料学报, 1998,18: 8)

[31] Feng D. Metal Phsics [M]. Beijing: Science Press, 1987: 109
(冯端. 金属物理学. 北京：科学出版社, 1987: 109)

[32] Sato A, Harada T, Yokokawa T, et al. The effects of ruthenium on the phase stability of fourth generationNi-base single crystal superalloys [J]. Scripta Mater., 2006, 54: 1679

[33] Cheng K Y, Jo C Y, Jin T, et al. Effect of Re on the precipitation behavior of μ phase in several single crystalsuperalloys [J]. J. AlloysCompd., 2012,536: 7

